

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3 (2015 8) 370-376

~ ~ ~

УДК 669.046:542.943.4

## Oxidation of Liquid Ag-Sn-Bi Alloys in Air

**Liubov T. Denisova\***,  
**Vasiliy V. Beletskiy and Galina M. Zeer**  
*Siberian Federal University*  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Received 16.05.2015, received in revised form 31.05.2015, accepted 14.06.2015

*Kinetics of oxidation of liquid Ag-Sn-Bi alloys in air was studied by the high-temperature gravimetry at 1273 K. The compositions of formed scales were determined by means of X-ray analysis and electron microscopy. It was found that all bismuth oxide had reacted with the formation of  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ .*

*Keywords: high-temperature oxidation, melt, silver, tin, bismuth, bismuth stannate.*

DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-3-370-376.

## Окисление расплавов Ag-Sn-Bi кислородом воздуха

**Л.Т. Денисова, В.В. Белецкий, Г.М. Зеер**  
*Сибирский федеральный университет*  
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

*Методом высокотемпературной гравиметрии исследована кинетика окисления жидких сплавов Ag-Sn-Bi при 1273 K на воздухе. С использованием рентгенофазового анализа и электронной микроскопии определен состав образующейся окалины. Показано, что весь оксид висмута идет на образование соединения  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ .*

*Ключевые слова: высокотемпературное окисление, расплав, серебро, олово, висмут, станнат висмута.*

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: [antluba@mail.ru](mailto:antluba@mail.ru)

## Введение

При получении электрических контактов типа Ag-SnO<sub>2</sub> для улучшения их эксплуатационных свойств часто используют различные добавки (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.) [1, 2]. Альтернативным методом получения таких контактов является окисление расплавов на основе Ag-Sn [3]. Окисление граничных бинарных расплавов системы Ag-Sn-Bi исследовано ранее: Sn-Ag, Sn-Bi – [4], Sn-Ag – [5], Bi-Ag – [6]. Цель настоящей работы – исследование кинетики окисления тройных расплавов Ag-Sn-Bi и изучение состава образующейся окалины.

## Экспериментальная часть

Исследование окисления расплавов Ag-Sn-Bi на воздухе при 1273 К (при этой температуре все компоненты сплава находятся в жидком состоянии) проводили методом высокотемпературной гравиметрии [7, 8]. Анализ образующейся окалины проводили: с помощью рентгеновского дифрактометра X'Pert Pro MPD (PANalytical) на излучении CuK<sub>α</sub>; растрового электронного микроскопа JEOL JSM 7001F и энергодисперсионного спектрометра INCA Energy Penta FETx3. Обработку экспериментальных результатов вели с использованием лицензионной программы Sistat Sigma Plot 12.

## Результаты и обсуждение

Проведенные гравиметрические исследования показали, что для всех изученных составов сплавов Ag-Sn-Bi характерны сигмоидные кривые окисления (рис. 1).

Заметим, что на реализацию типично сигмоидных кривых при окислении металлов отмечено в работе [9]. Особо подчеркнем, что если при параболическом режиме окисления реакция лимитируется диффузией через слой образующегося оксида, то в сигмоидном режиме процесс определяется стадией (или группой стадий), локализованной на внешней границе раздела. Кроме того, подобные реакции в соответствии с сигмоидными кинетическими кривыми имеют тенденцию к развитию во времени. Из рис. 1 следует, что для всех исследованных составов сплавов на всех кривых окисления расплавов Ag-Sn-Bi ( $\Delta m/s = f(\tau)$ )

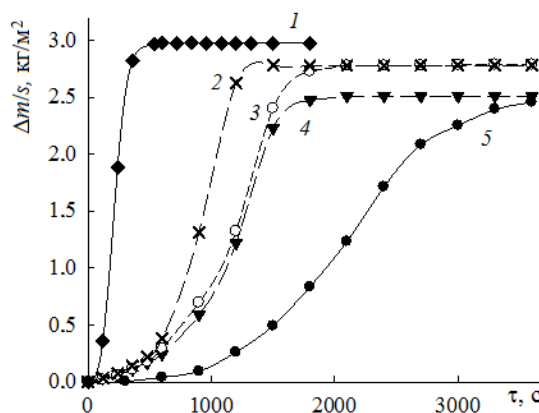


Рис. 1. Кинетика окисления расплавов 80 Ag – (20 – x) Sn – x Bi (ат. %): x = 0 (1), 1.0 (2), 0.8 (3), 0.4 (4), 0.2 (5)

на начальной стадии характерно наличие индукционного периода окисления. Характерным является то, что чем выше концентрация висмута в исходном сплаве, тем меньше он длится.

Известно, что при окислении жидких сплавов очень часто определяющую роль играют состав и морфология образующейся окалины [7]. Учитывая это, а также то, что незначительное содержание в системе нового компонента может приводить к образованию микроструктур (в том числе химических соединений) [10], нами проведен анализ продуктов окисления исследуемых расплавов. Рентгенофазовый анализ окалин, образующихся при окислении Ag-Sn-Bi, содержащих 0.4 и 1.0 ат. % Bi, показал, что они содержат (мас. %): 48  $\text{SnO}_2$ , 51 Ag, 1  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и 43  $\text{SnO}_2$ , 53 Ag, 4  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  соответственно. Эти данные подтверждают результаты работы [10]. Образование соединения  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  не является неожиданным, так как система  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  характеризуется наличием единственного соединения станната висмута [11]. Особенности взаимодействия в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  рассмотрены в работе [12]. Особо отметим, что в образующейся окалине нет  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , т. е. весь оксид висмута идет на образование соединения  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ .

На рис. 2 дано изображение поверхности частиц окалин, образующихся на расплавах (ат. %) 80 Ag – 19.6 Sn – 0.4 Bi и 80 Ag – 19 Sn – 1 Bi, а в табл. 1 и 2 – элементный состав в локализованных точках частиц этих образцов.

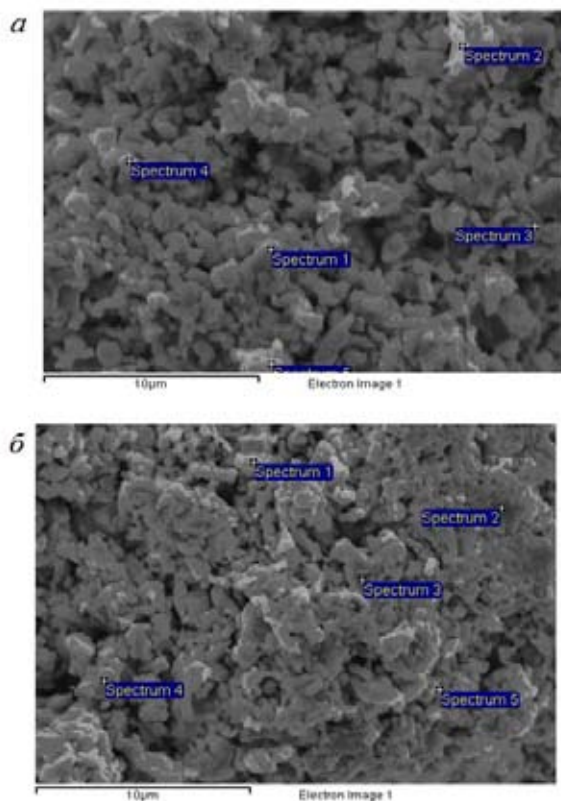


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности агломератов частиц окалины после окисления расплавов 80Ag– 19.6Sn – 0.4Bi (а) и 80Ag– 19Sn – 1 Bi (б)

Таблица 1. Элементный состав частиц окалины, образующейся на расплавах 80 Ag – 19.6 Sn – 0.4 Bi (точки указаны на рис. 2а)

Spectrum	Содержание элементов (ат. %)			
	Ag	Sn	Bi	O
Spectrum 1	0.36	21.05	0.10	78.49
Spectrum 2	0.80	22.64	-	76.56
Spectrum 3	-	22.60	-	77.40
Spectrum 4	1.09	17.56	-	81.35
Spectrum 5	1.31	18.91	-	79.78

Таблица 2. Элементный состав частиц окалины, образующейся на расплавах 80 Ag – 19 Sn – 1 Bi (точки указаны на рис. 2б)

Spectrum	Содержание элементов (ат. %)			
	Ag	Sn	Bi	O
Spectrum 1	6.87	23.35	-	69.78
Spectrum 2	100	-	-	-
Spectrum 3	86.84	0.83	0.60	11.73
Spectrum 4	12.98	13.70	0.36	72.96
Spectrum 5	1.55	19.85	-	78.60

Для получения более полной информации о распределении компонентов в полученной окалине она была спрессована, электронно-микроскопическое исследование было проведено на шлифе. Карты распределения химических элементов показаны на рис. 3 и 4. На основании полученных результатов можно заключить, что на микроуровне имеется некоторое неоднородное распределение элементов в окалине. Кроме того, увеличение концентрации висмута в исходном сплаве приводит к повышению его концентрации в образующейся окалине.

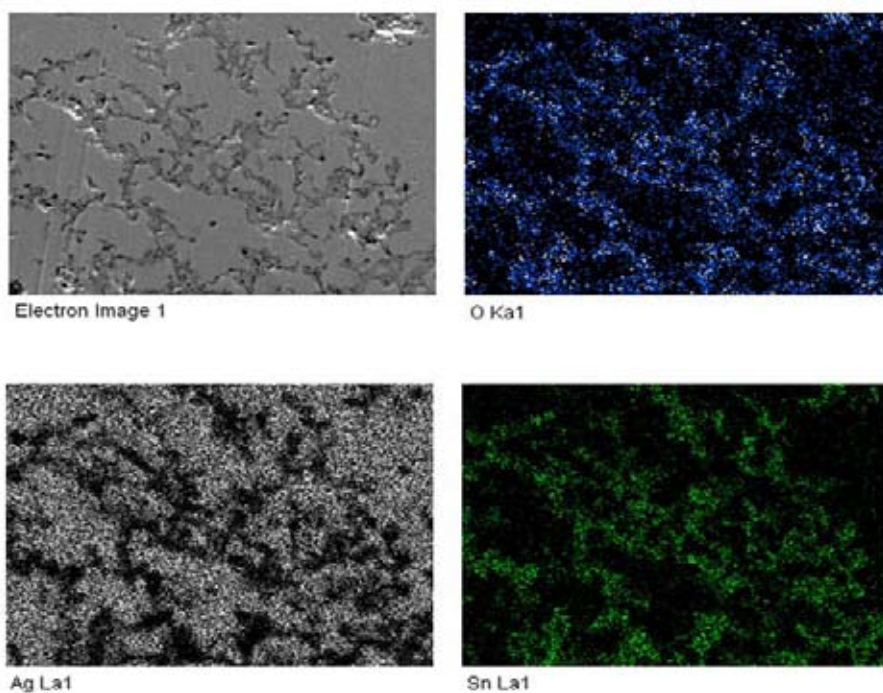


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности спрессованного образца окалины, образующейся на расплаве  $80\text{Ag}-19.6\text{Sn}-0.4\text{Bi}$ , и карты распределения химических элементов в характеристическом рентгеновском излучении

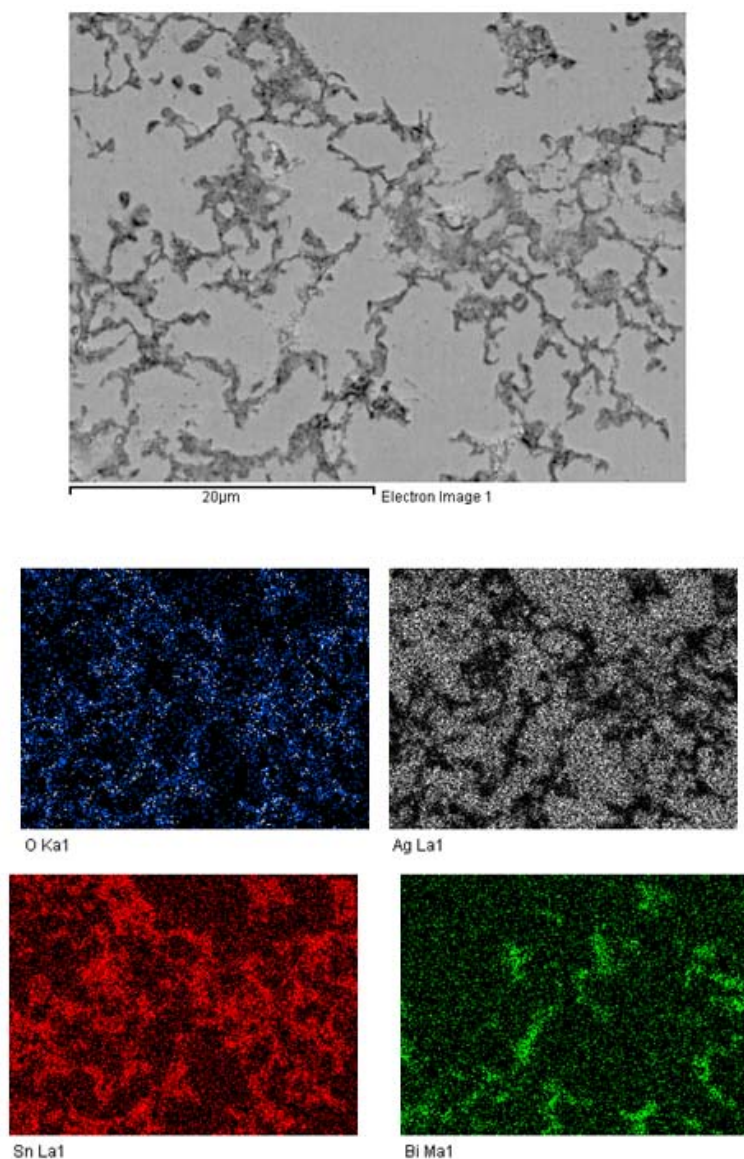


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности спрессованного образца окалины, образующейся на расплаве 80Ag–19 Sn–1 Bi, и карты распределения химических элементов в характеристическом рентгеновском излучении

### Список литературы

1. Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Денисов В.М., Иванов В.В. Применение серебра (обзор) // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2009. Т.2, № 3. С. 250-277. [Denisova L.T., Belousova N.V., Denisov V.M., Ivanov V.V. Application of Silver (Review) // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2009.V. 2. № 3. P. 250-277. (in Russian)].
2. Денисов В.М., Истомин С.А., Белоусова Н.В., Денисова Л.Т., Пастухов Э.А. Серебро и его сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 368 с. [Denisov V.M., Istomin S.A., Belousova N.V., Denisova L.T., Pastukhov E.A. Silver and its alloys. Ekaterinburg: Ural Federal Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 2011. 368 p.].

Denisova L.T., Pastukhov E.A. Silver and its Alloys Russian Academy of sciences. Ural Branch Institute of Metallurgy. Ekaterinburg, 2011(in Russian)].

3. Патент RU 2346069, 2009, бюл. № 4. Денисов В.М., Денисова Л.Т. Способ получения серебрянооловооксидного материала для электрических контактов // . [Denisov V.M., Denisova L.T. Method of receiving silver – tin oxide material for electric contacts // Patents RU, 2009. Bull. 4].

4. Талашманова Ю.С., Антонова Л.Т., Денисов В.М., Пастухов Э.А. Окисление жидких сплавов на основе олова // Расплавы. 2006. № 3. С. 8-18. [Talashmanova Yu.S., Antonova L.T., Denisov V.M., Pastukhov E.A. Oxidation of liquid alloys based on Tin. Rasplavy. 2006. № 3. P. 8-18. (in Russian)].

5. Денисова Л.Т., Биронт В.С., Денисов В.М., Зеер Г.М., Осипович Т.В., Кирик С.Д. О катастрофическом окислении расплавов Ag-Sn // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2009. Т. 2. № 3. С. 283-293. [Denisova L.T., Biront V.S., Denisov V.M., Zeer G.M., Osipovich T.V., Kirik S.D. About the Catastrophic Oxidation of Ag-Sn Melts Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2009. V. 2. № 3. P. 283-293. (in Russian)]

6. Антонова Л.Т., Пастухов Э.А., Белоусова Н.В. Окисление жидких сплавов системы висмут – серебро // Расплавы. 2000. № 2. С. 3-9. [Antonova L. T., Pastukhov E. A., Belousova N. V. Oxidation of liquid bismuth–silver alloys. 2000. Rasplavy. № 2. P. 3–9. (in Russian)].

7. Белоусова Н.В., Денисов В.М., Истомин С.А., Белецкий В.В., Пастухов Э.А., Петрова Е.М., Моисеев Г.К. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 285 с. [Belousova N.V., Denisov V.M., Istomin S.A., Beleckiy V.V., Pastukhov E.A., Petrova E.M., Moiseev G.K. Interaction of Liquid Metals and Alloys with Oxygen. UrO RAN, Ekaterinburg, 2004 (in Russian)].

8. Денисова Л.Т., Денисов В.М. Окисление жидких тройных сплавов на основе свинца // Журнал СФУ. Химия. 2014. Т. 7. № 2. С. 264-270. [Denisova L.T., Denisov V.M. Oxidation of Liquid Ternary Alloys of Lead // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2014. V. 7. № 2. P. 264-270. (in Russian)].

9. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 399 с. [Barret P. Cinetique, Heterogene. Gauthier-Villars, Paris.1973.].

10. Костиков Г.П., Костиков Ю.П. Химические процессы при легировании оксидов. СПб.: Изд-во СПбУ, 1997. 156 с. Kostikov G.P., Kostikov Yu.P. Himicheskie processi pri legirovanii oksidov. St. Petersburg: Isd. St.P.U, 1997. (in Russian)].

11. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с. [Kargin Yu. F., Burkov V. I., Mar'in A. A., Egorysheva A. V. Crystals of  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$  with Sillénite Structure: Synthesis, Structure, Properties. Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences Moscow, 2004. 316 p. (in Russian)].

12. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртыго Л.А., Денисов В.М. Взаимодействие в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  и термодинамические свойства пиростанната висмута // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 714-718. [Denisova, L.T., Kargin, Yu.F., Irtyugo, L.A., Denisov, V.M. Phase relations in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  system and thermodynamic properties of bismuth pyrostannate Inorganic Materials. 2015. V. 51. № 7. P. 650-654].